

DERWENT-ACC-NO: 2000-272518

DERWENT-WEEK: 200025

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Surfactant mixture comprising alkyl
oligoglycoside and fatty alcohol ethoxylate produced by
acetalization of glycoside with fatty alcohol and ethoxylation,
useful in cleaning and cosmetic products

INVENTOR: RHODE, O

PATENT-ASSIGNEE: COGNIS DEUT GMBH[COGNN] , HENKEL KGAA[HENK]

PRIORITY-DATA: 1998DE-1044004 (September 25, 1998)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
DE 19844004 A1	March 30, 2000	N/A
010 A61K 007/50		
WO 200018779 A1	April 6, 2000	G
000 C07H 015/04		

DESIGNATED-STATES: US AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL
PT SE

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
DE 19844004A1	N/A	1998DE-1044004
September 25, 1998		
WO 200018779A1	N/A	1999WO-EP06864
September 16, 1999		

INT-CL (IPC): A61K007/021, A61K007/075 , A61K007/42 , A61K007/48
,
A61K007/50 , C07H015/04 , C11D001/66 , C11D001/72 , C11D001/825

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 19844004A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - Surfactant mixtures are claimed which are produced by conventional acetalization of a glycoside with a fatty alcohol followed by ethoxylation of the resulting mixture (which comprises an alkyl oligoglycoside and the fatty alcohol).

USE - The surfactant mixtures are useful in washing, rinsing and cleaning agents as well as softeners. They can also be used in cosmetic and pharmaceutical preparations for the care and cleansing of the hair or skin, e.g. shampoos, hair lotions and foam baths, and in products for the care of the mouth or teeth. They are especially suitable as a component of products used for washing up by hand.

ADVANTAGE - The surfactant mixtures are easier and more cost effective to produce than the surfactant mixtures known from EP 75996 and DE 4039223 . Further, the surfactant mixture is readily degraded biologically.



⑮ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 44 004 A 1**

⑤ Int. Cl.⁷:
A 61 K 7/50
A 61 K 7/075
A 61 K 7/48
A 61 K 7/42
A 61 K 7/021

⑳ Aktenzeichen: 198 44 004.9
㉔ Anmeldetag: 25. 9. 1998
㉕ Offenlegungstag: 30. 3. 2000

DE 198 44 004 A 1

㉑ Anmelder:
Cognis Deutschland GmbH, 40589 Düsseldorf, DE

㉒ Erfinder:
Rhode, Oliver, Dr., 40597 Düsseldorf, DE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
DE 40 39 223 A1
EP 06 99 206 B1
EP 00 75 996 B1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Tensidmischungen

⑤⑦ Vorgeschlagen wird die Verwendung von Tensidmischungen und ein Verfahren zur Herstellung dieser Mischungen, dadurch erhältlich, daß man
(a) Glykosen mit Fettalkoholen in an sich bekannter Weise acetalisiert und
(b) die resultierenden Mischungen anschließend ethoxyliert.
Diese Alkyloligoglykosid-Fettalkoholethoxylat-Mischungen können in oberflächenaktiven Mitteln vorzugsweise in manuellen Geschirrspülmitteln eingesetzt werden.

DE 198 44 004 A 1

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Tensidmischungen, die man durch Acetalisierung von Glykosen mit Fettalkoholen und nachfolgende Ethoxylierung der resultierenden Mischungen erhält.

Stand der Technik

Tensidmischungen aus Alkyloligoglykosiden und ioni- schen und nichtionischen Tensiden, wie beispielsweise Fettalkoholethoxylaten können in Formulierungen für Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln eingesetzt werden und zeichnen sich durch besondere Reinigungseigenschaften aus. In den Schriften EP-B1 0075996 (Procter & Gamble) und DE-A1 40 39 223 (Hüls) wird die Kombination von Alkyloligoglykosiden mit Fettalkoholethoxylaten in wäßrigen Reinigungsmitteln beschrieben. Die Herstellung dieser Tensidmischungen ist jedoch sehr zeitaufwendig und zudem kostenintensiv, da die Verbindungen getrennt voneinander hergestellt werden und erst anschließend eine Mischung der Einzelkomponenten erfolgt.

Die Aufgabe der Erfindung hat somit darin bestanden, Mischungen aus Alkyloligoglykosiden und Fettalkoholethoxylaten auf möglichst einfachem Wege zur Verfügung zu stellen, die besondere oberflächenaktive Eigenschaften besitzen.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind Tensidmischungen, die man erhält, indem man

- (a) Glykosen mit Fettalkoholen in an sich bekannter Weise acetalisiert und
- (b) die resultierenden Mischungen anschließend ethoxyliert.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß sich Mischungen aus Alkyloligoglykosiden und Fettalkoholen, wie sie beispielsweise im Rahmen der technischen Synthese als Zwischenprodukte anfallen, selektiv zu Alkyloligoglykosid/Fettalkoholethoxylaten umsetzen lassen. Dabei schließt die Erfindung die Erkenntnis ein, daß das Ethylenoxid praktisch ausschließlich mit der primären Hydroxygruppe des Alkohols reagiert, während Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an die Alkyloligoglycoside, die im Verdacht stehen, nicht hinreichend biologisch abbaubar zu sein, nur in sehr geringen Mengen gebildet werden. Auf diese Weise werden in einfacher Weise Mischungen von Alkyloligoglykosiden und Fettalkoholethoxylaten gebildet, die nicht nur ausgezeichnete oberflächenaktive Eigenschaften aufweisen, sondern zudem auch sehr gut biologisch abbaubar sind.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Tensidmischungen, bei dem man

- (a) Glykosen mit Fettalkoholen in an sich bekannter Weise acetalisiert und
- (b) die resultierenden Mischungen anschließend ethoxyliert.

Glykosen

Bei den als Ausgangsstoffen in Frage kommenden Glykosen kann es sich um Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6

Kohlenstoffatomen, wie z. B. die Monosaccharide Glucose, Fructose und Mannose handeln. Vorzugsweise wird jedoch Glucose eingesetzt. Daneben können auch Disaccharide wie Maltose, Lactose und Saccharose verwendet werden. Die bei der Acetalisierung bevorzugt gebildeten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside.

Fettalkohole

Unter Fettalkoholen, die als weitere Einsatzkomponente dienen, sind primäre aliphatische Alkohole der Formel (I) zu verstehen,



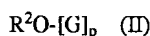
in der R^1 für einen aliphatischen, linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 und/oder 1, 2 oder 3 Doppelbindungen steht. Typische Beispiele sind Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen, die z. B. bei der Hochdruckhydrierung von technischen Methylestern auf Basis von Fetten und Ölen oder Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese sowie als Monomerfraktion bei der Dimerisierung von ungesättigten Fettalkoholen anfallen. Bevorzugt sind technische Fettalkohole mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Kokos-, Palm-, Palmkern- oder Talgfettalkohol.

Acetalisierung

Die Acetalisierung kann in an sich bekannter Weise erfolgen, indem man beispielsweise die Glykose vorlegt, gegebenenfalls entwässert, mit dem berechneten Überschuß an Fettalkohol versetzt, auf ca. 70 bis 80°C erhitzt und 1 bis 5 Gew.-% des sauren Katalysators, wie beispielsweise Schwefelsäure, p-Toluolsulfonsäure, Dodecylbenzolsulfonsäure, Sulfobernsteinsäure, vorzugsweise gelöst in einer weiteren Portion Fettalkohol, kontinuierlich zudosiert. Die Acetalisierung wird üblicherweise bei Temperaturen im Bereich von 100 bis 112°C und unter vermindertem Druck (typischerweise 20 mbar) durchgeführt. Um die Reaktion in Richtung der gewünschten Produkte zu verlagern, ist es ferner sinnvoll, das Kondensationswasser kontinuierlich aus dem Gleichgewicht zu entfernen. Der Endpunkt der Reaktion, d. h. der angestrebte Umsatz, kann über das Verhältnis der Menge an abgeschiedenem Kondensationswasser zur theoretisch möglichen Menge berechnet werden. Es wird ein Umsetzungsgrad im Bereich von 60 bis 90% der Theorie angestrebt; als optimal hat sich ein Bereich von 70 bis 80, vorzugsweise um 75% der Theorie erwiesen. Es ist in diesem Zusammenhang selbstverständlich, daß ein für das Tensidcompound vorgegebener Gehalt an Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosid sowohl über den Fettalkoholüberschuß, als auch über dem Umsatz angesteuert werden kann: bei großem Fettalkoholüberschuß wird ein definierter Gehalt an Acetalisierungsprodukt im Compound bei vergleichsweise höherem Umsatz erreicht, als umgekehrt. Bei der Umsetzung werden Glykoside und Fettalkohole im molaren Verhältnis 1 : 2 bis 1 : 10, vorzugsweise 1 : 4 bis 1 : 8 umgesetzt. Nach Abbruch der Acetalisierung – durch Abkühlen des Reaktors und/oder Brechen des Vakuums – wird die saure Reaktionsmischung durch Zugabe einer Base, bei-

spielsweise Natriumhydroxid und/oder Magnesiumoxid, neutralisiert und auf pH = 6 bis 7 eingestellt. Anschließend wird das nichtumgesetzte Glykosid bei Temperaturen im Bereich von 70 bis 95, vorzugsweise 80 bis 90°C abfiltriert, wobei man sich üblicherweise eines Druckfilters konventioneller Bauart bedienen kann. Im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es erforderlich, das Filtrat im Kreis zu fahren und somit eine ausreichende Rückvermischung sicherzustellen, so daß sich ein Filterkuchen aufbauen kann, an dem Farbträger, höhere Oligomere und Oligoglykoside adsorbiert werden. In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung kann das Filtrat auch zwischen verschiedenen Filtereinheiten zirkuliert werden. Als Filtertypen kommen beispielsweise Tiefenfilter der Fa. Seitz in Betracht, wobei die Porenweite in einem Bereich von 10 bis 1000 µm liegen kann. Der Endpunkt des Filtrationszyklus ist erreicht, wenn das Filtrat klar ("blank") erscheint und eine weitere Verbesserung der Farbqualität nicht mehr beobachtet werden kann.

Die bei der Acetalisierung gebildeten Alkyl- und Alkenyloglykoside stellen bekannte nichtionische Tenside dar, die der Formel (II) folgen,



in der R^2 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Glykosidrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht. Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (II) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte p = 1 bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 hergestellt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,5 liegt.

Im Gegensatz zur Herstellung konventioneller Alkyloligoglykosid-Tenside verbleibt der Fettalkohol teilweise bzw. vollständig in der Mischung enthalten. Ein derartiges Verfahren ist beispielsweise beschrieben in EP-B1 0 699 206 (Henkel).

Ethoxylierung

Die aus der Acetalisierung erhaltende Reaktionsmischung aus Alkyloligoglykosid und Fettalkohol, die je nach Einsatzverhältnis und Umsetzungsgrad im Gewichtsverhältnis im Bereich von 1 : 2 bis 1 : 10 und vorzugsweise 1 : 4 bis 1 : 8 vorliegen können, wird üblicherweise mit 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 3 und insbesondere 1 bis 2 Gew.-% eines basischen Katalysators, vorzugsweise calcinierter oder hydrophobierter Hydrocalcit, versetzt und in einen Autoklaven überführt. Vor Reaktionsdurchführung empfiehlt es sich den Autoklav mindestens 3 mal zu evakuieren und mit Stickstoff zu belüften. Die Ethoxylierung wird üblicherweise bei Temperaturen von 100 bis 180, vorzugsweise bei 120 bis 170 und insbesondere bei 140 bis 160°C durchgeführt. Nach Erwärmung des Druckreaktors erfolgt die portionsweise Zugabe von Ethylenoxid, wobei ein Molverhältnis Alkyloligoglykosid/Fettalkohol : Ethylenoxid von 1 : 1 bis 1 : 50, vorzugsweise 1 : 5 bis 1 : 30 und insbesondere 1 : 10 bis 1 : 20 angestrebt wird. Üblicherweise wird die Ethox-

ylierung in einem Druckbereich von 1 bis 50, vorzugsweise 1 bis 30 bar und einer Reaktionszeit von 2 bis 12, vorzugsweise 4 bis 8 Stunden, durchgeführt. Nach Reaktionsabschluß wird die Mischung etwa 30 bis 60 min nachgerührt, der Autoklav abgekühlt, entspannt und der Katalysator gegebenenfalls über eine Filternutsche abgetrennt.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Bei den oberflächenaktiven Mitteln kann es sich um Wasch-, Spül-, Reinigungs-, Wäscheweichspülmittel, kosmetische Zubereitungen zur Pflege und Reinigung von Haut, Haaren sowie Mund- und Zahnpflegemitteln handeln.

Kosmetische und/oder pharmazeutische Zubereitungen

Die erfindungsgemäßen Tensidgemische können zu Herstellung von kosmetischen Zubereitungen, wie beispielsweise Haarshampoos, Haarlotionen, Schaumbäder, Cremes, Gele, Lotionen oder Salben dienen. Diese Mittel können ferner als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe milde Tenside, Ölkörper, Emulgatoren, Überfettungsmittel, Periglanzwachse, Stabilisatoren, Konsistenzgeber, Verdickungsmittel, Polymere, Siliconverbindungen, biogene Wirkstoffe, Deowirkstoffe, Antischuppenmittel, Filmbildner, Konservierungsmittel, Hydrotrope, Solubilisatoren, UV-Lichtschutzfaktoren, Antioxidantien, Insektenrepellentien, Selbstbräuner, Parfümöle, Farbstoffe und dergleichen enthalten.

Typische Beispiele für geeignete milde, d. h. besonders hautverträgliche Tenside sind Fettalkoholpolyglycoethersulfate, Monoglyceridsulfate, Mono- und/oder Dialkylsulfosuccinate, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, Fettsäureglutamate, Ethercarbonsäuren, Alkyloligoglycoside, Fettsäureglucamide, Alkylamidobetaine und/oder Proteinfettsäurekondensate, letztere vorzugsweise auf Basis von Weizenproteinen.

Als Ölkörper kommen beispielsweise Guerbetalkohole auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Ester von linearen C_6 - C_{22} -Fettsäuren mit linearen C_6 - C_{22} -Fettalkoholen, Ester von verzweigten C_6 - C_{13} -Carbonsäuren mit linearen C_6 - C_{22} -Fettalkoholen, Ester von linearen C_6 - C_{22} -Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol, Ester von Hydroxycarbonsäuren mit linearen oder verzweigten C_6 - C_{22} -Fettalkoholen, insbesondere Dioctyl Malate, Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z. B. Propylenglycol, Dimerdiol oder Trimertriol) und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceride auf Basis C_6 - C_{10} -Fettsäuren, flüssige Mono-/Di-/Triglyceridmischungen auf Basis von C_6 - C_{18} -Fettsäuren, Ester von C_6 - C_{22} -Fettalkoholen und/oder Guerbetalkoholen mit aromatischen Carbonsäuren, insbesondere Benzoesäure, Ester von C_2 - C_{12} -Dicarbonsäuren mit linearen oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Polyolen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen, pflanzliche Öle, verzweigte primäre Alkohole, substituierte Cyclohexane, lineare und verzweigte C_6 - C_{22} -Fettalkoholcarbonate, Guerbetcarbonate, Ester der Benzoesäure mit linearen und/oder verzweigten C_6 - C_{22} -Alkoholen (z. B. Finsolv® TN), lineare oder verzweigte, symmetrische oder unsymmetrische Dialkylether mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen pro Alkylgruppe, Ringöffnungsprodukte von epoxidierten Fettsäureestern mit Polyolen, Siliconöle und/oder aliphatische bzw. naphthenische Kohlenwasserstoffe in Betracht.

Als Emulgatoren kommen beispielsweise nichtionogene Tenside aus mindestens einer der folgenden Gruppen in Frage:

- (1) Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe;
- (2) C_{12/18}-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin;
- (3) Glycerinmono- und -diester und Sorbitanmono- und -diester von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukte;
- (4) Alkylmono- und -oligoglykoside mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und deren ethoxylierte Analoga;
- (5) Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- (6) Polyol- und insbesondere Polyglycerinester, wie z. B. Polyglycerinpolyricinoleat, Polyglycerinpoly-12-hydroxystearat oder Polyglycerindimerisostearat. Ebenfalls geeignet sind Gemische von Verbindungen aus mehreren dieser Substanzklassen;
- (7) Anlagerungsprodukte von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- (8) Partialester auf Basis linearer, verzweigter, ungesättigter bzw. gesättigter C_{6/22}-Fettsäuren, Ricinolsäure sowie 12-Hydroxystearinsäure und Glycerin, Polyglycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Zuckeralkohole (z. B. Sorbit), Alkylglucoside (z. B. Methylglucosid, Butylglucosid, Laurylglucosid) sowie Polyglucoside (z. B. Cellulose);
- (9) Mono-, Di- und Trialkylphosphate sowie Mono-, Di- und/oder Tri-PEG-alkylphosphate und deren Salze;
- (10) Wollwachsalkohole;
- (11) Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere bzw. entsprechende Derivate;
- (12) Mischester aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol gemäß DE-PS 11 65 574 und/oder Mischester von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, Methylglucose und Polyolen, vorzugsweise Glycerin oder Polyglycerin sowie
- (13) Polyalkylenglycole.

Die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder von Propylenoxid an Fettalkohole, Fettsäuren, Alkylphenole, Glycerinmono- und -diester sowie Sorbitanmono- und -diester von Fettsäuren oder an Ricinusöl stellen bekannte, im Handel erhältliche Produkte dar. Es handelt sich dabei um Homologengemische, deren mittlerer Alkoxylierungsgrad dem Verhältnis der Stoffmengen von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und Substrat, mit denen die Anlagerungsreaktion durchgeführt wird, entspricht. C_{12/18}-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid an Glycerin sind aus DE-PS 20 24 051 als Rückfettungsmittel für kosmetische Zubereitungen bekannt.

C_{8/18}-Alkylmono- und -oligoglykoside, ihre Herstellung und ihre Verwendung sind aus dem Stand der Technik bekannt. Ihre Herstellung erfolgt insbesondere durch Umsetzung von Glucose oder Oligosacchariden mit primären Alkoholen mit 8 bis 18 C-Atomen. Bezüglich des Glykosidrestes gilt, daß sowohl Monoglykoside, bei denen ein cyclischer Zuckerrest glykosidisch an den Fettalkohol gebunden ist, als auch oligomere Glykoside mit einem Oligomerisierungsgrad bis vorzugsweise etwa 8 geeignet sind. Der Oligomerisierungsgrad ist dabei ein statistischer Mittelwert, dem eine für solche technischen Produkte übliche Homologenverteilung zugrunde liegt.

Weiterhin können als Emulgatoren zwitterionische Ten-

side verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine Carboxylat- und eine Sulfonatgruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosalkyldimethylammoniumglycinat, N-Acylaminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyl-dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxylmethyl-3-hydroxyethylimidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Besonders bevorzugt ist das unter der CTFA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat. Ebenfalls geeignete Emulgatoren sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C_{8/18}-Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO₃H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C_{12/18}-Acylsarcosin. Neben den ampholytischen kommen auch quartäre Emulgatoren in Betracht, wobei solche vom Typ der Esterquats, vorzugsweise methylquaternierte Difettsäuretriethanolaminester-Salze, besonders bevorzugt sind.

Als Überfettungsmittel können Substanzen wie beispielsweise Lanolin und Lecithin sowie polyethoxylierte oder acylierte Lanolin und Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen.

Als Perlglanzwax kommen beispielsweise in Frage: Alkylenglycolester, speziell Ethylenglycoldistearat; Fettsäurealkanamide, speziell Kokosfettsäurediethanolamid; Partialglyceride, speziell Stearinsäuremonoglycerid; Ester von mehrwertigen, gegebenenfalls hydroxysubstituierte Carbonsäuren mit Fettalkoholen mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, speziell langkettige Ester der Weinsäure; Fettstoffe, wie beispielsweise Fettalkohole, Fettketone, Fettaldehyde, Fettether und Fettcarbonate, die in Summe mindestens 24 Kohlenstoffatome aufweisen, speziell Lauron und Distearylether; Fettsäuren wie Stearinsäure, Hydroxystearinsäure oder Behensäure, Ringöffnungsprodukte von Olefinepoxiden mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit Fettalkoholen mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder Polyolen mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen und 2 bis 10 Hydroxylgruppen sowie deren Mischungen.

Als Konsistenzgeber kommen in erster Linie Fettalkohole oder Hydroxyfettalkohole mit 12 bis 22 und vorzugsweise 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und daneben Partialglyceride, Fettsäuren oder Hydroxyfettsäuren in Betracht. Bevorzugt ist eine Kombination dieser Stoffe mit Alkyloligoglucosiden und/oder Fettsäure-N-methylglucamiden gleicher Kettenlänge und/oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearaten. Geeignete Verdickungsmittel sind beispielsweise Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und -diester von Fettsäuren, Polyacrylate,

(z. B. Carbopole® von Goodrich oder Synthalene® von Sigma), Polyacrylamide, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon, Tenside wie beispielsweise ethoxylierte Fettsäureglyceride, Ester von Fettsäuren mit Polyolen wie beispielsweise Pentaerythrit oder Trimethylolpropan, Fettalkoholethoxylate mit eingengter Homologenverteilung oder Alkyloligoglycoside sowie Elektrolyte wie Kochsalz und Ammoniumchlorid.

Geeignete kationische Polymere sind beispielsweise kationische Cellulosederivate, wie z. B. eine quaternierte Hydroxyethylcellulose, die unter der Bezeichnung Polymer JR 400® von Amerchol erhältlich ist, kationische Stärke, Copolymere von Diallylammiumsalzen und Acrylamiden, quaternierte Vinylpyrrolidon/Vinylimidazol-Polymere, wie z. B. Luviquat® (BASF), Kondensationsprodukte von Polyglycolen und Aminen, quaternierte Kollagenpolypeptide, wie beispielsweise Lauryldimonium hydroxypropyl hydrolyzed collagen (Lamequat®/Grünau), quaternierte Weizenpolypeptide, Polyethylenimin, kationische Siliconpolymere, wie z. B. Amidomethicone, Copolymere der Adipinsäure und Dimethylaminohydroxypropyldiethylentnamin (Cartaretine®/Sandoz), Copolymere der Acrylsäure mit Dimethyldiallylammiumchlorid (Merquat® 550/Chemviron), Polylaminopolyamide, wie z. B. beschrieben in der FR A 2252840 sowie deren vernetzte wasserlöslichen Polymere, kationische Chitinderivate wie beispielsweise quaterniertes Chitosan, gegebenenfalls mikrokristallin verteilt, Kondensationsprodukte aus Dihalogenkalken, wie z. B. Dibrombutan mit Bisdialkylaminen, wie z. B. Bis-Dimethylamino-1,3-propan, kationischer Guar-Gum, wie z. B. Jaguar® CBS, Jaguar® C-17, Jaguar® C-16 der Firma Celanese, quaternierte Ammoniumsalz-Polymere, wie z. B. Mirapol® A-15, Mirapol® AD-1, Mirapol® AZ-1 der Firma Miranol.

Als anionische, zwitterionische, amphotere und nichtionische Polymere kommen beispielsweise Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und deren Ester, unvernetzte und mit Polyolen vernetzte Polyacrylsäuren, Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Acrylat-Copolymere, Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert. Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat/Vinylcaprolactam-Terpolymer sowie gegebenenfalls derivatisierte Celluloseether und Silicone in Frage.

Geeignete Siliconverbindungen sind beispielsweise Dimethylpolysiloxane, Methylphenylpolysiloxane, cyclische Silicone sowie amino-, fettsäure-, alkohol-, polyether-, epoxy-, fluor-, glykosid- und/oder alkylmodifizierte Siliconverbindungen, die bei Raumtemperatur sowohl flüssig als auch harzförmig vorliegen können. Eine detaillierte Übersicht über geeignete flüchtige Silicone findet sich zudem von Todd et al. in Cosm. Toil. 91, 27 (1976).

Typische Beispiele für Fette sind Glyceride, als Wachse kommen u. a. Bienenwachs, Carnaubawachs, Candelillawachs, Montanwachs, Paraffinwachs, hydriertes Ricinusöl, bei Raumtemperatur feste Fettsäureester oder Mikrowachse gegebenenfalls in Kombination mit hydrophilen Wachsen, z. B. Cetylstearylalkohol oder Partialglyceriden in Frage. Als Stabilisatoren können Metallsalze von Fettsäuren, wie z. B. Magnesium-, Aluminium- und/oder Zinkstearat bzw. -ricinoleat eingesetzt werden.

Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Tocopherol, Tocopherolacetat, Tocopherolpalmitat, Ascorbinsäure, Desoxyribonucleinsäure, Retinol, Bisabolol, Allantoin, Phytantriol, Panthenol, AHA-Säuren, Aminosäuren,

Ceramide, Pseudoceramide, essentielle Öle, Pflanzenextrakte und Vitaminkomplexe zu verstehen.

Als Deowirkstoffe kommen z. B. Antiperspirantien wie etwa Aluminiumchlorhydrate in Frage. Hierbei handelt es sich um farblose, hygroskopische Kristalle, die an der Luft leicht zerfließen und beim Eindampfen wäßriger Aluminiumchloridlösungen anfallen. Aluminiumchlorhydrat wird zur Herstellung von schweißhemmenden und desodorierenden Zubereitungen eingesetzt und wirkt wahrscheinlich über den partiellen Verschluss der Schweißdrüsen durch Eiweiß- und/oder Polysaccharidfällung [vgl. J. Soc. Cosm. Chem. 24, 281 (1973)]. Unter der Marke Locron® der Hoechst AG, Frankfurt/FRG, befindet sich beispielsweise ein Aluminiumchlorhydrat im Handel, das der Formel $[Al_2(OH)_5Cl] \cdot 2,5 H_2O$ entspricht und dessen Einsatz besonders bevorzugt ist [vgl. J. Pharm. Pharmacol. 26, 531 (1975)]. Neben den Chlorhydraten können auch Aluminiumhydroxylactate sowie saure Aluminium/Zirkoniumsalze eingesetzt werden. Als weitere Deowirkstoffe können Esteraseinhibitoren zugesetzt werden. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um Trialkylcitrate wie Trimethylcitrat, Tripropylcitrat, Triisopropylcitrat, Tributylcitrat und insbesondere Triethylcitrat (Hydagen® CAT, Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG).

Die Stoffe inhibieren die Enzymaktivität und reduzieren dadurch die Geruchsbildung. Wahrscheinlich wird dabei durch die Spaltung des Citronensäureesters die freie Säure freigesetzt, die den pH-Wert auf der Haut soweit absenkt, daß dadurch die Enzyme inhibiert werden. Weitere Stoffe, die als Esteraseinhibitoren in Betracht kommen, sind Dicarbonsäuren und deren Ester, wie beispielsweise Glutarsäure, Glutarsäuremonoethylester, Glutarsäurediethylester, Adipinsäure, Adipinsäuremonoethylester, Adipinsäurediethylester, Malonsäure und Malonsäurediethylester, Hydroxycarbonsäuren und deren Ester wie beispielsweise Citronensäure, Äpfelsäure, Weinsäure oder Weinsäurediethylester. Antibakterielle Wirkstoffe, die die Keimflora beeinflussen und schweißzersetzende Bakterien abtöten bzw. in ihrem Wachstum hemmen, können ebenfalls in den Stifzubereitungen enthalten sein. Beispiele hierfür sind Chitosan, Phenoxyethanol und Chlorhexidinguconat. Besonders wirkungsvoll hat sich auch 5-Chlor-2-(2,4-dichlorphenoxy)-phenol erwiesen, das unter der Marke Irgasan® von der Ciba-Geigy, Basel/CH vertrieben wird.

Als Antischuppenmittel können Climbazol, Octopirox und Zinkpyrethion eingesetzt werden. Gebräuchliche Filmbildner sind beispielsweise Chitosan, mikrokristallines Chitosan, quaterniertes Chitosan, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymerisate, Polymere der Acrylsäurereihe, quaternäre Cellulose-Derivate, Kollagen, Hyaluronsäure bzw. deren Salze und ähnliche Verbindungen. Als Quellmittel für wäßrige Phasen können Montmorillonite, Clay Mineralstoffe, Pemulen sowie alkylmodifizierte Carbopoltypen (Goodrich) dienen. Weitere geeignete Polymere bzw. Quellmittel können der Übersicht von R. Lochhead in Cosm. Toil. 108, 95 (1993) entnommen werden.

Unter UV-Lichtschutzfaktoren sind beispielsweise bei Raumtemperatur flüssig oder kristallin vorliegende organische Substanzen (Lichtschutzfilter) zu verstehen, die in der Lage sind, ultraviolette Strahlen zu absorbieren und die aufgenommene Energie in Form längerwelliger Strahlung, z. B. Wärme wieder abzugeben. UVB-Filter können öllöslich oder wasserlöslich sein. Als öllösliche Substanzen sind z. B. zu nennen:

– 3-Benzylidencampher bzw. 3-Benzylidennorcampher und dessen Derivate, z. B. 3-(4-Methylbenzyliden)campher wie in der EP-B1 0693471 beschrieben;

- 4-Aminobenzoesäurederivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)benzoesäure-2-ethylhexylester, 4-(Dimethylamino)benzoesäure-2-octylester und 4-(Dimethylamino)benzoesäureamylester;
- Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester, 4-Methoxyzimtsäurepropylester, 4-Methoxyzimtsäureisoamylester 2-Cyano-3,3-phenylzimtsäure-2-ethylhexylester (Octocrylene);
- Ester der Salicylsäure, vorzugsweise Salicylsäure-2-ethylhexylester, Salicylsäure-4-isopropylbenzylester, Salicylsäurehomomenthylester;
- Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon;
- Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzmalonsäuredi-2-ethylhexylester;
- Triazinderivate, wie z. B. 2,4,6-Triänilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-triazin und Octyl Triazon, wie in der EP-A1 0818450 beschrieben;
- Propan-1,3-dione, wie z. B. 1-(4-tert-Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion;
- Ketocyclo(5.2.1.0)decan-Derivate, wie in der EP-B1 0694521 beschrieben.

Als wasserlösliche Substanzen kommen in Frage:

- 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Alkali-, Erdalkali-, Ammonium-, Alkylammonium-, Alkanolammonium- und Glucammoniumsalze;
- Sulfonsäurederivate von Benzophenonen, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihre Salze;
- Sulfonsäurederivate des 3-Benzylidenamphers, wie z. B. 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzolsulfonsäure und 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornyliden)sulfonsäure und deren Salze.

Als typische UV-A-Filter kommen insbesondere Derivate des Benzoylmethans in Frage, wie beispielsweise 1-(4-tert-Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion, 4-tert-Butyl-4'-methoxydibenzoylmethan (Parsol 1789), oder 1-Phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)propan-1,3-dion. Die UV-A und UV-B-Filter können selbstverständlich auch in Mischungen eingesetzt werden. Neben den genannten löslichen Stoffen kommen für diesen Zweck auch unlösliche Lichtschutzpigmente, nämlich feindisperse Metalloxide bzw. Salze in Frage. Beispiele für geeignete Metalloxide sind insbesondere Zinkoxid und Titandioxid und daneben Oxide des Eisens, Zirkoniums, Siliciums, Mangans, Aluminiums und Cers sowie deren Gemische. Als Salze können Silicate (Talk), Bariumsulfat oder Zinkstearat eingesetzt werden. Die Oxide und Salze werden in Form der Pigmente für hautpflegende und hautschützende Emulsionen und dekorative Kosmetik verwendet. Die Partikel sollten dabei einen mittleren Durchmesser von weniger als 100 nm, vorzugsweise zwischen 5 und 50 nm und insbesondere zwischen 15 und 30 nm aufweisen. Sie können eine sphärische Form aufweisen, es können jedoch auch solche Partikel zum Einsatz kommen, die eine ellipsoide oder in sonstiger Weise von der sphärischen Gestalt abweichende Form besitzen. In Sonnenschutzmitteln werden bevorzugt sogenannte Mikro- oder Nanopigmente eingesetzt. Vorzugsweise wird mikronisiertes Zinkoxid verwendet.

Weitere geeignete UV-Lichtschutzfilter sind der Übersicht von P. Finkel in SÖFW-Journal 122, 543 (1996) zu entnehmen.

Neben den beiden vorgenannten Gruppen primärer Licht-

schutzstoffe können auch sekundäre Lichtschutzmittel vom Typ der Antioxidantien eingesetzt werden, die die photochemische Reaktionskette unterbrechen, welche ausgelöst wird, wenn UV-Strahlung in die Haut eindringt. Typische Beispiele hierfür sind Aminosäuren (z. B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z. B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z. B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z. B. α -Carotin, β -Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z. B. Dihydroliponsäure), Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z. B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-, γ -Linoleyl-, Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z. B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximin, Butioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z. B. pmol bis μ mol/kg), ferner (Metall)-Chelatoren (z. B. α -Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin), α -Hydroxysäuren (z. B. Citronensäure, Milchsäure, Apfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z. B. γ -Linolensäure, Linolensäure, Ölsäure), Folsäure und deren Derivate, Ubichinon und Ubichinol und deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z. B. Ascorbylpalmitat, Mg-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z. B. Vitamin-E-acetat), Vitamin A und Derivate (Vitamin-A-palmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoeharzes, Rutinsäure und deren Derivate, α -Glycosylrutin, Ferulasäure, Furfurylidenglucitol, Carnosin, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajakarzäure, Nordihydroguajaretsäure, Trihydroxybutyrophenon, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Superoxid-Dismutase, Zink und dessen Derivate (z. B. ZnO, ZnSO₄) Selen und dessen Derivate (z. B. Selen-Methionin), Stilbene und deren Derivate (z. B. Stilbenoxid, trans-Stilbenoxid) und die erfindungsgemäß geeigneten Derivate (Salze, Ester, Ether, Zucker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) dieser genannten Wirkstoffe.

Zur Verbesserung des Fließverhaltens können ferner Hydrotrope, wie beispielsweise Ethanol, Isopropylalkohol, oder Polyole eingesetzt werden. Polyole, die hier in Betracht kommen, besitzen vorzugsweise 2 bis 15 Kohlenstoffatome und mindestens zwei Hydroxylgruppen. Typische Beispiele sind

- Glycerin;
- Alkylenglycole, wie beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol, Hexylenglycol sowie Polyethylenglycole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 100 bis 1000 Dalton;
- technische Oligoglyceringemische mit einem Eigenkondensationsgrad von 1,5 bis 10 wie etwa technische Diglyceringemische mit einem Diglyceringehalt von 40 bis 50 Gew.-%;
- Metholverbindungen, wie insbesondere Trimethyloläthan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit;
- Niedrigalkylglucoside, insbesondere solche mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie beispielsweise Methyl- und Butylglucosid;

- Zuckeralkohole mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Sorbit oder Mannit,
- Zucker mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Glucose oder Saccharose;
- Aminozucker, wie beispielsweise Glucamin.

Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure sowie die in Anlage 6, Teil A und B der Kosmetikverordnung aufgeführten weiteren Stoffklassen. Als Insekten-Repellentien kommen N,N-Diethyl-m-touluamid, 1,2-Pentandiol oder Insect repellent 3535 in Frage, als Selbstbräuner eignet sich Dihydroxyacetone.

Als Parfümöle seien genannt Gemische aus natürlichen und synthetischen Riechstoffen. Natürliche Riechstoffe sind Extrakte von Blüten (Lilie, Lavendel, Rosen, Jasmin, Neroli, Ylang-Ylang), Stengeln und Blättern (Geranium, Patchouli, Petitgrain), Früchten (Anis, Koriander, Kümmel, Wacholder), Fruchtschalen (Bergamotte, Zitrone, Orangen), Wurzeln (Macis, Angelica, Sellerie, Kardamon, Costus, Iris, Calmus), Hölzern (Pini-, Sandel-, Guajak-, Zedern-, Rosenholz), Kräutern und Gräsern (Estragon, Lemongras, Salbei, Thymian), Nadeln und Zweigen (Fichte, Tanne, Kiefer, Latschen), Harzen und Balsamen (Galbanum, Elemi, Benzoe, Myrrhe, Olibanum, Opoponax). Weiterhin kommen tierische Rohstoffe in Frage, wie beispielsweise Zibet und Castoreum. Typische synthetische Riechstoffverbindungen sind Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z. B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyryl, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z. B. die linearen Alkanale mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclohexenaldehyd, Hydroxycitronellal, Linal und Bourgeonal, zu den Ketonen z. B. die Ionone, α -Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Isoeugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene und Balsame. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Auch ätherische Öle geringerer Flüchtigkeit, die meist als Aromakomponenten verwendet werden, eignen sich als Parfümöle, z. B. Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzenöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeerenöl, Vetiveröl, Olibanöl, Galbanumöl, Labolanumöl und Lavandinöl. Vorzugsweise werden Bergamotteöl, Dihydromyrcenol, Linal, Lyril, Citronellol, Phenylethylalkohol, α -Hexylzimtaldehyd, Geraniol, Benzylacetat, Cyclamenaldehyd, Linalool, Boisambrene Forte, Ambroxan, Indol, Hedione, Sandelice, Citronenöl, Mandarinenöl, Orangenöl, Allylmyllyglycolat, Cyclovertal, Lavandinöl, Muskateller Salbeiöl, β -Damascone, Geraniumöl Bourbon, Cyclohexylsalicylat, Vertofix Cocur, Iso-E-Super, Fixolide NP, Evernyl, Iraldein gamma, Phenylsigsäure, Geranylacetat, Benzylacetat, Rosenoxid, Romillat, Irotyl und Floramat allein oder in Mischungen, eingesetzt.

Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "Kosmetische Farbstoffe" der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S. 81-106 zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%

%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% – bezogen auf die Mittel – betragen. Die Herstellung der Mittel kann durch übliche Kalt- oder Heißprozesse erfolgen; vorzugsweise arbeitet man nach der Phaseninversionstemperatur-Methode.

Flüssigwaschmittel

Im Sinne der Erfindung können die Tensidgemische auch zur Herstellung von Waschmitteln, vorzugsweise Flüssigwaschmitteln dienen, die einen nicht wässrigen Anteil im Bereich von 5 bis 50 und vorzugsweise 15 bis 35 Gew.-% aufweisen. Im einfachsten Fall handelt es sich um wässrige Lösungen der genannten Tensidmischungen. Bei den Flüssigwaschmitteln kann es sich aber auch um im wesentlichen wasserfreie Mittel handeln. Dabei bedeutet "im wesentlichen wasserfrei" im Rahmen dieser Erfindung, daß das Mittel vorzugsweise kein freies, nicht als Kristallwasser oder in vergleichbarer Form gebundenes Wasser enthält. In einigen Fällen sind geringe Mengen an freiem Wasser tolerierbar, insbesondere in Mengen bis zu 5 Gew.-%.

Die Flüssigwaschmittel können neben den genannten Tensiden noch weitere typische Inhaltsstoffe, wie beispielsweise Lösungsmittel, Hydrotrope, Bleichmittel, Builder, Viskositätsregulatoren, Enzyme, Enzymstabilisatoren, optische Aufheller, Soil repellants, Schauminhibitoren, anorganische Salze sowie Duft- und Farbstoffe aufweisen, unter der Voraussetzung, daß diese im wässrigen Milieu hinreichend lagerstabil sind.

Als organische Lösungsmittel kommen beispielsweise mono- und/oder polyfunktionelle Alkohole mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in Frage. Bevorzugte Alkohole sind Ethanol, 1,2-Propandiol, Glycerin sowie deren Gemische. Die Mittel enthalten vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-% und insbesondere 5 bis 15 Gew.-% Ethanol oder ein beliebiges Gemisch aus Ethanol und 1,2-Propandiol oder insbesondere aus Ethanol und Glycerin. Ebenso ist es möglich, daß die Zubereitungen entweder zusätzlich zu den mono- und/oder polyfunktionellen Alkoholen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder allein Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse zwischen 200 und 2000, vorzugsweise bis 600 in Mengen von 2 bis 17 Gew.-% enthalten. Als Hydrotrope können beispielsweise Toluolsulfonat, Xylolsulfonat, Cumolsulfonat oder deren Mischungen eingesetzt werden.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser Wasserstoffperoxid liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-Tetrahydrat und das Natriumperborat-Monohydrat eine besondere Bedeutung. Weitere Bleichmittel sind beispielsweise Peroxycarbonat, Citratperhydrate sowie Salze der Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxyphthalate oder Diperoxydodecandisäure. Sie werden üblicherweise in Mengen von 8 bis 25 Gew.-% eingesetzt. Bevorzugt ist der Einsatz von Natriumperborat-Monohydrat in Mengen von 10 bis 20 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 15 Gew.-%. Durch seine Fähigkeit, unter Ausbildung des Tetrahydrats freies Wasser binden zu können, trägt es zur Erhöhung der Stabilität des Mittels bei. Vorzugsweise sind die Zubereitungen jedoch frei von derartigen Bleichmitteln.

Geeignete Builder sind Ethylendiamintetraessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Citronensäure sowie anorganische Phosphonsäuren, wie z. B. die neutral reagierenden Natriumsalze von 1-Hydroxyethan-1,1,-diphosphonat, die in Mengen von 0,5 bis 5, vorzugsweise 1 bis 2 Gew.-% zugegen sein können.

Als Viskositätsregulatoren können beispielsweise gehärtetes Rizinusöl, Salze von langkettigen Fettsäuren, die vor-

zugsweise in Mengen von 0 bis 5 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 0,5 bis 2 Gew.-%, beispielsweise Natrium-, Kalium-, Aluminium-, Magnesium- und Titanstearate oder die Natrium- und/oder Kaliumsalze der Behensäure, sowie weitere polymere Verbindungen eingesetzt werden. Zu den letzteren gehören bevorzugt Polyvinylpyrrolidon, Urethane und die Salze polymerer Polycarboxylate, beispielsweise homopolymerer oder copolymerer Polyacrylate, Polymethacrylate und insbesondere Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure, vorzugsweise solche aus 50% bis 10% Maleinsäure. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren liegt im allgemeinen zwischen 1000 und 100 000, die der Copolymeren zwischen 2000 und 200 000, vorzugsweise zwischen 50 000 bis 120 000, bezogen auf die freie Säure. Insbesondere sind auch wasserlösliche Polyacrylate geeignet, die beispielsweise mit etwa 1% eines Polyallylethers der Sucrose quervernetzt sind und die eine relative Molekülmasse oberhalb einer Million besitzen. Beispiele hierfür sind die unter dem Namen Carbopol® 940 und 941 erhältlichen Polymere mit verdickender Wirkung. Die quervernetzten Polyacrylate werden vorzugsweise in Mengen nicht über 1 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,2 bis 0,7 Gew.-% eingesetzt. Die Mittel können zusätzlich etwa 5 bis 20 Gew.-% eines partiell veresterten Copolymerisats enthalten, wie es in der europäischen Patentanmeldung EP-A 0367049 beschrieben ist. Diese partiell veresterten Polymere werden durch Copolymerisation von (a) mindestens einem C₄-C₂₈-Olefin oder Mischungen aus mindestens einem C₄-C₂₈-Olefin mit bis zu 20 Mol-% C₁-C₂₈-Alkylvinylethern und (b) ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen im Molverhältnis 1 : 1 zu Copolymerisaten mit K-Werten von 6 bis 100 und anschließende partielle Veresterung der Copolymerisate mit Umsetzungsprodukten wie C₁-C₁₃-Alkoholen, C₈-C₂₂-Fettsäuren, C₁-C₁₂-Alkylphenolen, sekundären C₂-C₃₀-Aminen oder deren Mischungen mit mindestens einem C₂-C₄-Alkylenoxid oder Tetrahydrofuran sowie Hydrolyse der Anhydridgruppen der Copolymerisate zu Carboxylgruppen erhalten, wobei die partielle Veresterung der Copolymerisate soweit geführt wird, daß 5 bis 50% der Carboxylgruppen der Copolymerisate verestert sind. Bevorzugte Copolymerisate enthalten als ethylenisch ungesättigtes Dicarbonsäureanhydrid Maleinsäureanhydrid. Die partiell veresterten Copolymerisate können entweder in Form der freien Säure oder vorzugsweise in partiell oder vollständig neutralisierter Form vorliegen. Vorteilhafterweise werden die Copolymerisate in Form einer wäßrigen Lösung, insbesondere in Form einer 40 bis 50 Gew.-%igen Lösung eingesetzt. Die Copolymerisate leisten nicht nur einen Beitrag zur Primär- und Sekundärwaschleistung des flüssigen Wasch- und Reinigungsmittels, sondern bewirken auch eine gewünschte Viskositätsminderung der konzentrierten flüssigen Waschmittel. Durch den Einsatz dieser partiell veresterten Copolymerisate werden konzentrierte wäßrige Flüssigwaschmittel erhalten, die unter dem alleinigen Einfluß der Schwerkraft und ohne Einwirkung sonstiger Scherkräfte fließfähig sind. Vorzugsweise beinhalten die konzentrierten wäßrigen Flüssigwaschmittel partiell veresterte Copolymerisate in Mengen von 5 bis 15 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 8 bis 12 Gew.-%.

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Ihr Anteil kann etwa 0,2 bis etwa

2 Gew.-% betragen. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Zusätzlich zu den mono- und polyfunktionellen Alkoholen und den Phosphonaten können die Mittel weitere Enzymstabilisatoren enthalten. Beispielsweise können 0,5 bis 1 Gew.-% Natriumformiat eingesetzt werden. Möglich ist auch der Einsatz von Proteasen, die mit löslichen Calciumsalzen und einem Calciumgehalt von vorzugsweise etwa 1,2-Gew.-%, bezogen auf das Enzym, stabilisiert sind. Besonders vorteilhaft ist jedoch der Einsatz von Borverbindungen, beispielsweise von Borsäure, Boroxid, Borax und anderen Alkalimetallboraten wie den Salzen der Orthoborsäure (H₃BO₃), der Metaborsäure (HBO₂) und der Pyroborsäure (Tetraborsäure H₂B₄O₇).

Als schmutzabweisende Polymere ("soil repellants") kommen solche Stoffe in Frage, die vorzugsweise Ethylenterephthalat- und/oder Polyethylenglycolterephthalatgruppen enthalten, wobei das Molverhältnis Ethylenterephthalat zu Polyethylenglycolterephthalat im Bereich von 50 : 50 bis 90 : 10 liegen kann. Das Molekulargewicht der verknüpfenden Polyethylenglycoleinheiten liegt insbesondere im Bereich von 750 bis 5000, d. h., der Ethoxylierungsgrad der polyethylenglycolgruppenhaltigen Polymere kann ca. 15 bis 100 betragen. Die Polymere zeichnen sich durch ein durchschnittliches Molekulargewicht von etwa 5000 bis 200 000 aus und können eine Block-, vorzugsweise aber eine Random-Struktur aufweisen. Bevorzugte Polymere sind solche mit Molverhältnissen Ethylenterephthalat/Polyethylenglycolterephthalat von etwa 65 : 35 bis etwa 90 : 10, vorzugsweise von etwa 70 : 30 bis 80 : 20. Weiterhin bevorzugt sind solche Polymere, die verknüpfende Polyethylenglycoleinheiten mit einem Molekulargewicht von 750 bis 5000, vorzugsweise von 1000 bis etwa 3000 und ein Molekulargewicht der Polymere von etwa 10 000 bis etwa 50 000 aufweisen. Beispiele für handelsübliche Polymere sind die Produkte Milease® T (ICI) oder Repelotex® SRP 3 (Rhône-Poulenc).

Beim Einsatz in maschinellen Waschverfahren kann es von Vorteil sein, den Mitteln übliche Schauminhibitoren zuzusetzen. Hierfür eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C₁₈-C₂₄-Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwax und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder Bistearylethylendiamid. Mit Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet, z. B. solche aus Silikonen, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren, insbesondere silikon- oder paraffinhaltige Schauminhibitoren, an eine granulare, in Wasser lösliche bzw. dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylendiamiden bevorzugt.

Der pH-Wert der erfindungsgemäßen und insbesondere der bevorzugten konzentrierten Mittel beträgt im allgemeinen 7 bis 10,5, vorzugsweise 7 bis 9,5 und insbesondere 7 bis 8,5. Die Einstellung höherer pH-Werte, beispielsweise oberhalb von 9, kann durch den Einsatz geringer Mengen an Natronlauge oder an alkalischen Salzen wie Natriumcarbonat oder Natriumsilicat erfolgen. Die erfindungsgemäßen Flüssigwaschmittel weisen im allgemeinen Viskositäten zwischen 150 und 10 000 mPas (Brookfield-Viskosimeter, Spindel 1, 20 Umdrehungen pro Minute, 20°C) auf. Dabei sind bei den im wesentlichen wasserfreien Mitteln Viskositäten zwischen 150 und 5000 mPas bevorzugt. Die Viskosität der wäßrigen Mittel liegt vorzugsweise unter 2000 mPas

und liegt insbesondere zwischen 150 und 1000 mPas.

Beispiele

Beispiel 1

In einem 2-l-Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Destillationsaufsatz werden 180 g (1 mol) wasserfreie Glucose, 839 g (4,5 mol) n-Dodecanol und 10 g (entsprechend 1 Gew.-% bezogen auf Einsatzmenge) p-Toluolsulfonsäure vorgelegt und unter starkem Rühren auf 112°C erwärmt. Das Reaktionswasser wurde kontinuierlich abdestilliert und der saure Katalysator nach Abschluß der Reaktion durch Zugabe einer Mischung aus Magnesiumoxid und wäßriger Natriumhydroxidlösung (1 : 1) neutralisiert. Die resultierende Mischung enthielt das Alkyloligoglykosid, mit einem DP von 1,45, und Dodecanol im Gewichtsverhältnis 1 : 3,8. 648 g der Glykosid/Fettalkoholmischung wurde in einen 2-l-Rührautoklaven überführt und mit 6,5 g (entsprechend 1 Gew.-%) hydrophobiertem Hydrocalcit versetzt. Der Autoklav wurde verschlossen und abwechselnd dreimal evakuiert und mit Stickstoff gespült. Danach wurde der Druckreaktor auf 150°C erwärmt und portionsweise mit 1209 g (27,5 mol) Ethylenoxid beaufschlagt, wobei der Druck bis auf 5 bar anstieg. Nach einer Reaktionszeit von 7 h und einer Nachrührzeit von 30 min wurde der Autoklav abgekühlt, entspannt und der Katalysator über eine Filternutsche abgetrennt. Gemäß GC-Analysen lag in der Mischung neben dem Glucosid praktisch ausschließlich ethoxylierter Laurylalkohol mit einem durchschnittlichen Ethoxylierungsgrad von 6 vor; der Anteil der ethoxyliertem Glucosid lag unter 1 Gew.-%.

Beispiel 2

In einem 2-l-Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Destillationsaufsatz werden 180 g (1 mol) wasserfreie Glucose, 587 g (3,15 mol) n-Dodecanol, 289 g (1,35 mol) 1-Tetradecanol und 10,6 g (entsprechend 1 Gew.-% bezogen auf Einsatzmenge) Dodecylbenzolsulfonsäure vorgelegt und unter starkem Rühren auf 112°C erwärmt. Das Reaktionswasser wurde kontinuierlich abdestilliert und der saure Katalysator nach Abschluß der Reaktion durch Zugabe einer Mischung aus Magnesiumoxid und wäßriger Natriumhydroxidlösung (1 : 1) neutralisiert. Die resultierende Mischung enthielt die Alkyloligoglykoside (DP von 1,45) und die Fettalkohole im Gewichtsverhältnis 1 : 3,9. 662 g der Glykosid/Fettalkoholmischung wurde in einen 2-l-Rührautoklaven überführt und mit 6,6 g (entsprechend 1 Gew.-%) hydrophobiertem Hydrocalcit versetzt. Der Autoklav wurde verschlossen und abwechselnd dreimal evakuiert und mit Stickstoff gespült. Danach wurde der Druckreaktor auf 150°C erwärmt und portionsweise mit 1735 g (39,5 mol) Ethylenoxid beaufschlagt, wobei der Druck bis auf 7 bar anstieg. Nach einer Reaktionszeit von 9 h und einer Nachrührzeit von 30 min wurde der Autoklav abgekühlt, entspannt und der Katalysator über eine Filternutsche abgetrennt. Gemäß GC-Analysen lag in der Mischung neben dem Glucosid praktisch ausschließlich ethoxylierter Laurylalkohol mit einem durchschnittlichen Ethoxylierungsgrad von 7 vor; der Anteil der ethoxyliertem Glucosid lag unter 1,5 Gew.-%.

Beispiel 3

In einem 2-l-Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Destillationsaufsatz werden 180 g (1 mol) wasserfreie Glucose, 839 g (4,5 mol) n-Dodecanol und 10 g (entsprechend 1 Gew.-% bezogen auf Einsatzmenge) p-Toluolsulfonsäure vorgelegt und unter starkem Rühren auf 112°C erwärmt. Das Reaktionswasser wurde kontinuierlich abdestilliert und der saure Katalysator nach Abschluß der Reaktion durch Zugabe einer Mischung aus Magnesiumoxid und wäßriger Natriumhydroxidlösung (1 : 1) neutralisiert. Die resultierende Mischung enthielt das Alkyloligoglykosid, mit einem DP von 1,45, und Dodecanol im Gewichtsverhältnis 1 : 3,8. 648 g der Glykosid/Fettalkoholmischung wurde in einen 2-l-Rührautoklaven überführt und mit 6,5 g (entsprechend 1 Gew.-%) calciniertem Hydrocalcit versetzt. Der Autoklav wurde verschlossen und abwechselnd dreimal evakuiert und mit Stickstoff gespült. Danach wurde der Druckreaktor auf 160°C erwärmt und portionsweise mit 1813 g (41,25 mol) Ethylenoxid beaufschlagt, wobei der Druck bis auf 10 bar anstieg. Nach einer Reaktionszeit von 7,5 h und einer Nachrührzeit von 30 min wurde der Autoklav abgekühlt, entspannt und der Katalysator über eine Filternutsche abgetrennt. Gemäß GC-Analysen lag in der Mischung neben dem Glucosid praktisch ausschließlich ethoxylierter Laurylalkohol mit einem durchschnittlichen Ethoxylierungsgrad von 4,5 vor; der Anteil der ethoxyliertem Glucosid lag unter 1 Gew.-%.

fonsäure vorgelegt und unter starkem Rühren auf 112°C erwärmt. Das Reaktionswasser wurde kontinuierlich abdestilliert und der saure Katalysator nach Abschluß der Reaktion durch Zugabe einer Mischung aus Magnesiumoxid und wäßriger Natriumhydroxidlösung (1 : 1) neutralisiert. Die resultierende Mischung enthielt das Alkyloligoglykosid, mit einem DP von 1,45, und Dodecanol im Gewichtsverhältnis 1 : 3,8. 648 g der Glykosid/Fettalkoholmischung wurde in einen 2-l-Rührautoklaven überführt und mit 6,5 g (entsprechend 1 Gew.-%) calciniertem Hydrocalcit versetzt. Der Autoklav wurde verschlossen und abwechselnd dreimal evakuiert und mit Stickstoff gespült. Danach wurde der Druckreaktor auf 160°C erwärmt und portionsweise mit 1813 g (41,25 mol) Ethylenoxid beaufschlagt, wobei der Druck bis auf 10 bar anstieg. Nach einer Reaktionszeit von 7,5 h und einer Nachrührzeit von 30 min wurde der Autoklav abgekühlt, entspannt und der Katalysator über eine Filternutsche abgetrennt. Gemäß GC-Analysen lag in der Mischung neben dem Glucosid praktisch ausschließlich ethoxylierter Laurylalkohol mit einem durchschnittlichen Ethoxylierungsgrad von 4,5 vor; der Anteil der ethoxyliertem Glucosid lag unter 1 Gew.-%.

Beispiel 4

In einem 2-l-Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Destillationsaufsatz werden 180 g (1 mol) wasserfreie Glucose, 839 g (4,5 mol) n-Dodecanol und 10 g (entsprechend 1 Gew.-% bezogen auf Einsatzmenge) Dodecylbenzolsulfonsäure vorgelegt und unter starkem Rühren auf 112°C erwärmt. Das Reaktionswasser wurde kontinuierlich abdestilliert und der saure Katalysator nach Abschluß der Reaktion durch Zugabe einer Mischung aus Magnesiumoxid und wäßriger Natriumhydroxidlösung (1 : 1) neutralisiert. Die resultierende Mischung enthielt das Alkyloligoglykosid, mit einem DP von 1,47, und Dodecanol im Gewichtsverhältnis 1 : 3,75. 641 g der Glykosid/Fettalkoholmischung wurde in einen 2-l-Rührautoklaven überführt und mit 6,4 g (entsprechend 1 Gew.-%) hydrophobiertem Hydrocalcit versetzt. Der Autoklav wurde verschlossen und abwechselnd dreimal evakuiert und mit Stickstoff gespült. Danach wurde der Druckreaktor auf 155°C erwärmt und portionsweise mit 2387 g (54,3 mol) Ethylenoxid beaufschlagt, wobei der Druck bis auf 8 bar anstieg. Nach einer Reaktionszeit von 9 h und einer Nachrührzeit von 30 min wurde der Autoklav abgekühlt, entspannt und der Katalysator über eine Filternutsche abgetrennt. Gemäß GC-Analysen lag in der Mischung neben dem Glucosid praktisch ausschließlich ethoxylierter Laurylalkohol mit einem durchschnittlichen Ethoxylierungsgrad von 8 vor; der Anteil der ethoxyliertem Glucosid lag unter 2 Gew.-%.

Beispiel 5

In einem 2-l-Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Destillationsaufsatz wurden 180 g (1 mol) wasserfreie Glucose, 1153 g (4,5 mol) Cetylstearylalkohol (Lanette®O, Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG) und 12,9 g (entsprechend 1 Gew.-% bezogen auf Einsatzmenge) p-Toluolsulfonsäure vorgelegt und unter starkem Rühren auf 112°C erwärmt. Das Reaktionswasser wurde kontinuierlich abdestilliert und der saure Katalysator nach Abschluß der Reaktion durch Zugabe einer Mischung aus Magnesiumoxid und wäßriger Natriumhydroxidlösung (1 : 1) neutralisiert. Die resultierende Mischung enthielt Cetylstearylglucosid und Cetylstearylalkohol im Gewichtsverhältnis 1 : 5. 810 g der Glucosid/Fettalkoholmischung wurde in einen 2-l-Rührautoklaven überführt und mit 8,1 g (entsprechend 1 Gew.-%) calciniertem Hydrocalcit versetzt. Der Autoklav wurde verschlossen und abwechselnd dreimal evakuiert und mit Stickstoff gespült. Danach wurde der Druckreaktor auf 150°C erwärmt und portionsweise mit 1735 g (39,5 mol) Ethylenoxid beaufschlagt, wobei der Druck bis auf 7 bar anstieg. Nach einer Reaktionszeit von 9 h und einer Nachrührzeit von 30 min wurde der Autoklav abgekühlt, entspannt und der Katalysator über eine Filternutsche abgetrennt. Gemäß GC-Analysen lag in der Mischung neben dem Glucosid praktisch ausschließlich ethoxylierter Laurylalkohol mit einem durchschnittlichen Ethoxylierungsgrad von 7 vor; der Anteil der ethoxyliertem Glucosid lag unter 1,5 Gew.-%.

niertem Hydrocalcit versetzt. Der Autoklav wurde verschlossen und abwechselnd dreimal evakuiert und mit Stickstoff gespült. Danach wurde der Druckreaktor auf 160°C erwärmt und portionsweise mit 1737 g (39,5 mol) Ethylenoxid beaufschlagt, wobei der Druck bis auf 5 bar anstieg. Nach einer Reaktionszeit von 4 h und einer Nachrührzeit von 30 min wurde der Autoklav abgekühlt, entspannt und der Katalysator über eine Filternutsche abgetrennt. Gemäß GC-Analysen lag in der Mischung neben dem Glucosid praktisch ausschließlich ethoxylierter Laurylalkohol mit einem durchschnittlichen Ethoxylierungsgrad von 6 vor; der Anteil der ethoxyliertem Glucosid lag unter 1 Gew.-%.

Patentansprüche

1. Tensidmischungen, dadurch erhältlich, daß man
 - (a) Glykosen mit Fettalkoholen in an sich bekannter Weise acetalisiert und
 - (a) die resultierenden Mischungen anschließend ethoxyliert.
2. Verfahren zur Herstellung von Tensidmischungen, bei dem man
 - (a) Glykosen mit Fettalkoholen in an sich bekannter Weise acetalisiert und
 - (b) die resultierenden Mischungen anschließend ethoxyliert.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Glykosen mit 5 bis 12 C-Atomen einsetzt.
4. Verfahren nach Ansprüche 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Glykose Glucose einsetzt.
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man Fettalkohole der Formel (I) einsetzt,



in der R^1 für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 und/oder 1, 2 oder 3 Doppelbindungen steht.

6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man Fettalkohole der Formel (I) einsetzt, in der R^1 für einen linearen Alkylrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen steht.
7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man das Gemisch aus Glykosen und Fettalkoholen mit Ethylenoxid im molaren Verhältnis 1 : 1 bis 1 : 50 umsetzt.
8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Ethoxylierung in einem Temperaturbereich von 100 bis 180°C durchführt.
9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Ethoxylierung in Gegenwart von calciniertem oder hydrophobiertem Hydrocalcit als Katalysator durchführt.
10. Verwendung der Tensidmischungen nach Anspruch 1 zur Herstellung von oberflächenaktiven Mitteln.